

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001786

International filing date: 07 February 2005 (07.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-031627
Filing date: 09 February 2004 (09.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

25.02.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 9 日
Date of Application:

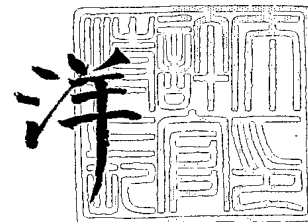
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 3 1 6 2 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 3 1 6 2 7]

出 願 人 株式会社トクヤマ
Applicant(s): 財団法人理工学振興会

2 0 0 5 年 2 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 TKP0402091
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 東京工業大学内
 【氏名】 福山 博之
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内
 【氏名】 米田 武彦
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内
 【氏名】 菊谷 信悟
【特許出願人】
 【代表出願人】
 【識別番号】 000003182
 【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ
 【代表者】 中原 茂明
 【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3 丁目 3 番 1 号 株式会社トクヤマ 知的財産
 部 電話 0 3 - 3 4 9 9 - 8 9 4 6
【特許出願人】
 【識別番号】 899000013
 【氏名又は名称】 財団法人 理工学振興会
 【代表者】 田中 郁三
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003584
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

それぞれ表面に導体パターンを有し、互いに対向するように配置された一対のセラミックス基板と、当該一対のセラミックス基板間に交互に配列されたP型熱電材料とN型熱電材料とからなる熱電材料部と、当該熱電材料部と一方のセラミックス基板との間に配置された電極と、当該熱電材料部と他方のセラミックス基板との間に配置された電極とを有し、これら電極は前記熱電材料部を構成するP型熱電材料およびN型熱電材料を交互に電氣的に接続するように配置されると共に夫々隣接するセラミックス基板の導体パターンに電氣的に接続されているペルチェ素子において、

前記セラミックス基板が、昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく、非酸化物セラミックス基板を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度に加熱し、次いで加熱された当該非酸化物セラミックス基板を酸素ガスと接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該非酸化物セラミックス基板の表面を酸化することにより得られる“表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板”であることを特徴とするペルチェ素子。

【請求項 2】

昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックス基板を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度に加熱する方法が、 1 m^3 に含まれる酸化性ガスの合計モル数が 0.5 mmol 以下である雰囲気中で非酸化物セラミックス基板を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度に加熱する方法である請求項1に記載のペルチェ素子。

【請求項 3】

それぞれ表面に導体パターンを有し、互いに対向するように配置された一対のセラミックス基板と、当該一対のセラミックス基板間に交互に配列されたP型熱電材料とN型熱電材料とからなる熱電材料部と、当該熱電材料部と一方のセラミックス基板との間に配置された電極と、当該熱電材料部と他方のセラミックス基板との間に配置された電極とを有し、これら電極は前記熱電材料部を構成するP型熱電材料およびN型熱電材料を交互に電氣的に接続するように配置されると共に夫々隣接するセラミックス基板の導体パターンに電氣的に接続されているペルチェ素子において、

前記セラミックス基板が、金属または半金属の窒化物又は炭化物を主成分とする非酸化物セラミックス基板の表面に当該金属または半金属と同一の元素の酸化物からなる酸化物層が形成されたセラミックス基板であって、前記酸化物層の表面には、分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々 $l\text{ (nm)}$ 及び $w\text{ (nm)}$ としたときに、 w が20nm以上であり l が500nm以上であり且つ w/l が0.02以上となるクラックユニットを有する分岐のあるクラックが実質的に存在しないセラミックス基板であることを特徴とするペルチェ素子。

【請求項 4】

それぞれ表面に導体パターンを有し、互いに対向するように配置された一対のセラミックス基板と、当該一対のセラミックス基板間に交互に配列されたP型熱電材料とN型熱電材料とからなる熱電材料部と、当該熱電材料部と一方のセラミックス基板との間に介在する電極と、当該熱電材料部と他方のセラミックス基板との間に介在する電極とを有し、これら電極は前記熱電材料部を構成するP型熱電材料およびN型熱電材料を交互に電氣的に接続するように配置されると共に夫々隣接するセラミックス基板の導体パターンに電氣的に接続されているペルチェ素子において、

前記セラミックス基板が、金属または半金属の窒化物又は炭化物を主成分とする非酸化物セラミックス基板の表面に当該金属または半金属と同一の元素の酸化物からなる厚さ $0.1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の酸化物層が形成されたセラミックス基板であって、当該酸化物層における前記非酸化物セラミックスと前記酸化物層の界面から少なくとも20nmの厚さの領

域に空隙が実質的に存在しないセラミックス基板であることを特徴とするペルチェ素子。

【請求項 5】

それぞれ表面に導体パターンを有し、互いに対向するように配置された一对のセラミックス基板と、当該一对のセラミックス基板間に交互に配列された P 型熱電材料と N 型熱電材料とからなる熱電材料部と、当該熱電材料部と一方のセラミックス基板との間に介在する電極と、当該熱電材料部と他方のセラミックス基板との間に介在する電極とを有し、これら電極は前記熱電材料部を構成する P 型熱電材料および N 型熱電材料を交互に電気的に接続するように配置されると共に夫々隣接するセラミックス基板の導体パターンに電気的に接続されているペルチェ素子を、下記工程 A、B 及び C

工程 A： 交互に配列された P 型熱電材料および N 型熱電材料からなり、各熱電材料は、その一方の側に隣接する熱電材料と互いに上面どうしが電極により電気的に接続されると共に他方の側に隣接する熱電材料と互いに下面どうしが電極により電気的に接続された熱電材料部材を準備する工程

工程 B： それぞれ表面に導体パターンを有する一对のセラミックス基板であって、各セラミックス基板の導体パターンは、前記熱電材料部材を挟持した時に該熱電材料部材の電極と電気的に接続するように形成されているセラミックス基板を準備する工程

工程 C： 前記熱電材料部材を前記一对のセラミックス基板の間に配置して該熱電材料部材の電極と各セラミックス基板の導電パターンとを半田付けする工程を含む方法で製造する方法において、

前記セラミックス基板の製造工程として下記工程 D

工程 D： 昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックス基板を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より 300℃低い温度以上の温度に加熱し、次いで加熱された当該非酸化物セラミックス基板を酸素ガスと接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該非酸化物セラミックスの表面を酸化して“表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板”を得、更に得られた該基板の酸化物層上に厚膜法により銅又は銅を主成分とする金属層からなるパターンを形成した後に、当該パターン上にメッキ法により当該金属層を構成する金属とは異なる種類の金属からなる層を形成して“表面に導体パターンを有するセラミックス基板”を製造する工程

を更に含むことを特徴とする前記ペルチェ素子の方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ペルチェ素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱電材料の熱電効果を利用して冷却や加熱を行なうペルチェ素子に関する。

【背景技術】

【0002】

ペルチェ素子は、金属電極を介してP型及びN型の熱電材料を交互に直列に接続した構造を有しており、通電した場合にP型熱電材料とN型熱電材料との接合部分に生じるペルチェ効果といわれる冷却／発熱効果を発生する素子である。このペルチェ素子は、素子全体の機械的強度を確保するために、熱電材料配列と金属電極からなる熱電材料部材は対向する2枚のセラミックス基板に挟まれて固定されているのが一般的である。

【0003】

セラミックス基板としては熱伝導性の高さから、窒化アルミニウム基板等の非酸化物セラミックス基板が使用されることが多い。これら非酸化物セラミックス基板への上記熱電材料部材の固定は、電極を基板にハンダ付けすることにより行なわれるのが一般的であり、そのため及び熱電材料への作動電流供給のために該セラミックス基板表面には導体パターンが形成されている。一般にペルチェ素子には比較的大きな電流が流されるため上記導体パターンはCuなどの電気抵抗の低い金属からなる比較の厚い膜で構成される必要がある。そして、セラミックス基板上に導体パターンを形成する方法としては、粗面化したセラミックス基板上に無電解銅メッキ・電解銅メッキを組み合わせ導体パターンを形成する方法（特許文献1参照）、DBC（Direct Bonding Copper）法で接合した銅フィルムをフォトリソエッチング法によりパターンニングする方法（特許文献2参照）、スパッタリング法等により上面が銅からなる金属薄膜層を形成した後、その上にメッキ法により銅層を形成する方法（特許文献3参照）等が知られている。これらの中でもセラミックス基板として熱伝導率が特に優れる窒化アルミニウム焼結体を使用する場合には、上記DBC法を用いる方法及び薄膜形成後にメッキする方法が採用されている。なお、DBC法とは窒化アルミニウム基板の表面を酸化し、酸化物（アルミナ）層を形成してから銅板もしくは銅箔を焼き付ける方法であり、このとき生成する $Al_2O_3-Cu_2O$ 層により比較的良好な接合が得られる（特許文献4参照）。

【0004】

【特許文献1】 特開平3-263882号公報

【特許文献2】 実開昭63-20465号公報

【特許文献3】 特開2003-017837号公報

【特許文献4】 特開平4-214080号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ペルチェ素子においては、その作動時において、セラミックス基板の一方は加熱され、他方は冷却されるため、両基板間には大きな温度差が生じ、熱膨張量の差から金属電極とセラミックス基板との接合部に応力が発生する。ところが、DBC法により銅フィルム接合した場合には、銅フィルムとセラミック基板との密着強度は必ずしも十分ではなく、DBC法でメタライズされたセラミックス基板を用いたペルチェ素子では、長期の使用において金属電極の剥離が生じる場合があった。

【0006】

また、窒化アルミニウムは水やアルカリ性水溶液に対する耐性が低いため、薄膜形成後にメッキする方法によりメタライズを行なう場合、メッキの条件によってはメッキ操作中に基板が損傷を受けたり、メッキによりメタライズ層の接着強度が低下したりするという問題があった。

そこで、本発明は、このような問題が発生しない方法でメタライズされた非酸化物セラ

ミックス基板を用いてペルチェ素子を製造する方法を提供し、延いては耐久性に優れるペルチェ素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は、従来のDBC法において満足の行く接合強度が得られないのは、基板の酸化処理において形成される酸化物層に問題があるのではないかと考え、その酸化物層について分析を行ったところ、大気中で窒化アルミニウム基板を昇温して酸化する従来の酸化方法で得られる酸化膜には枝分かれした比較的幅の広いクラックや気泡が多く存在することが判明した。本発明者等はこの事実に基づき、このような欠陥のない酸化物層を形成することができればDBC法における密着強度が向上するばかりでなく、高品位な酸化物層で被覆された基板を用いることにより水やアルカリ性水溶液に対する耐性が向上し、メッキ操作において基板が劣化するという問題も同時に解決できると考え、窒化アルミニウム基板の表面に良好な酸化物層を形成する方法について鋭意検討を行なった。

その結果、窒化物アルミニウムを酸化処理するに際し、大気のような酸素を含むガス雰囲気中で窒化アルミニウムを昇温・加熱して行くという従来の酸化法とは異なり、窒化アルミニウムの酸化反応が開始される温度（反応開始温度）に達するまでは酸素ガスを含まない雰囲気中で窒化アルミニウムを加熱し、反応開始温度に達した時点ではじめて窒化アルミニウムと酸素とを接触させて酸化を行なった場合には、上記したような特徴的なクラックの発生が抑制されるという知見を得るに至った。そして、このような挙動は窒化アルミニウムに限らず他の非酸化物セラミックスにも見られること、更にこのような方法で表面を酸化した非酸化物セラミックス基板については非酸化物セラミックス基板と酸化物層との間の接合強度が向上していることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、第一の本発明は、それぞれ表面に導体パターンを有し、互いに対向するように配置された一对のセラミックス基板と、当該一对のセラミックス基板間に交互に配列されたP型熱電材料とN型熱電材料とからなる熱電材料部と、当該熱電材料部と一方のセラミックス基板との間に配置された電極と、当該熱電材料部と他方のセラミックス基板との間に配置された電極とを有し、これら電極は前記熱電材料部を構成するP型熱電材料およびN型熱電材料を交互に電気的に接続するように配置されると共に夫々隣接するセラミックス基板の導体パターンに電気的に接続されているペルチェ素子（以下、該ペルチェ素子の構造を単に「標準構造」といい、該ペルチェ素子を「標準構造ペルチェ素子」ともいう）において、前記セラミックス基板が、(i)昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく、非酸化物セラミックス基板を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度に加熱し（加熱工程）、(ii)次いで加熱された当該非酸化物セラミックス基板を酸素ガスと接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該非酸化物セラミックス基板の表面を酸化する（酸化工程）ことにより得られる“表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板”であることを特徴とするペルチェ素子である。

【0009】

上記の方法で得られる“表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板”においては、前記酸化物層の表面に「分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部から直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々 l （nm）及び w （nm）としたときに、 w が20nm以上であり l が500nm以上であり且つ w/l が0.02以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラック（以下、特定クラックともいう。）」が、実質的に存在しない。また、通常、非酸化物セラミックスとしては金属または半金属の窒化物又は炭素化物を主成分とするセラミックスが用いられ、その表面に形成される酸化物層は当該金属又は半金属の酸化物である。したがって、本発明のペルチェ素子は、前記セラミックス基板が、金属または半金属の窒化物又は炭素化物を主成分とする非酸化物セラミックス基板の表面に当該金属または半金属と同一の元

素の酸化物からなる酸化物層が形成されたセラミックス基板であって、前記酸化物層の表面には、特定クラックが実質的に存在しないセラミックス基板であることを特徴とする標準構造ペルチェ素子であるともいえる。

【0010】

また、“昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックス基板を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度に加熱する方法（加熱工程）”が、1m³に含まれる酸化性ガスの合計モル数が0.5mmol以下である雰囲気中で非酸化物セラミックス基板を該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度に加熱する方法である場合に得られるセラミックス基板は、その酸化物層における前記非酸化物セラミックス基板との界面近傍の領域に空隙が実質的に存在しないという特徴を有し、該酸化物層上に金属層を形成した場合における両者の密着強度が特に高いという特徴を有する。通常、この空隙が実質的に存在しない領域の厚さは、酸化物層の厚さが0.1～100μmのときには20nm以上である。したがって、本発明は、前記セラミックス基板が、金属または半金属の窒化物又は炭素化物を主成分とする非酸化物セラミックス基板の表面に当該金属または半金属と同一の元素の酸化物からなる厚さ0.1～100μmの酸化物層が形成されたセラミックス基板であって、当該酸化物層における非酸化物セラミックスと酸化物層の界面から少なくとも20nmの厚さの領域に空隙が実質的に存在しないセラミックス基板であることを特徴とする標準構造ペルチェ素子をも提供する。

【0011】

また、第二の本発明は、下記工程A、B及びCを含む製造方法により標準構造ペルチェ素子を製造する方法において、前記セラミックス基板の製造工程として下記工程Dを更に含むことを特徴とする方法である。

【0012】

工程A： 交互に配列されたP型熱電材料およびN型熱電材料からなり、各熱電材料は、その一方の側に隣接する熱電材料と互いに上面どうしが電極により電気的に接続されると共に他方の側に隣接する熱電材料と互いに下面どうしが電極により電気的に接続された熱電材料部材を準備する工程

工程B： それぞれ表面に導体パターンを有する一対のセラミックス基板であって、各セラミックス基板の導体パターンは、前記熱電材料部材を挟持した時に該熱電材料部材の電極と電気的に接続するように形成されているセラミックス基板を準備する工程

工程C： 前記熱電材料部材を前記一対のセラミックス基板の間に配置して該熱電材料部材の電極と各セラミックス基板の導電パターンとを半田付けする工程

工程D： 昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく非酸化物セラミックス基板を当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度に加熱し、次いで加熱された当該非酸化物セラミックス基板を酸素ガスと接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該非酸化物セラミックスの表面を酸化して“表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板”を得、更に得られた該基板の酸化物層上に厚膜法により銅又は銅を主成分とする金属層からなるパターンを形成した後に、当該パターン上にメッキ法により当該金属層を構成する金属とは異なる種類の金属からなる層を形成して“表面に導体パターンを有するセラミックス基板”を製造する工程。

【発明の効果】

【0013】

本発明のペルチェ素子は、高品位の酸化物層を表面に有する非酸化物セラミックス基板を用いているため、非酸化物セラミックスを主体とした基板を用いているにもかかわらず導体パターンを構成する金属層と基板との密着性がきわめて良好であり、熱サイクルに対する耐久性が高いという特徴を有する。また、酸化物層が保護層としても機能するため、メッキ法を適用しても基板が損傷したり劣化したりすることがなく、更にメッキによりメタライズ層の接着強度が低下することもない。このため、本発明のペルチェ素子に関して

は、これを製造するに際し、より具体的には導体パターンを有するセラミックス基板（メタライズ基板）を製造するに際し、銅厚膜ペーストを用いて印刷法により導体回路パターンを形成し、更にその上に半田層とのバリア層となる金属層をメッキ法により形成するという新しいメタライズ法を適用することも可能となる。

【0014】

また、上記の新しいメタライズ法は、操作も簡便でコストの低い厚膜法およびメッキ法を採用しているため、該メタライズ法を用いた本発明の製造方法によれば、簡便且つ低コストでペルチェ素子を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明のペルチェ素子は、熱電材料部材を挟持する一対の基板として、特定の“表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板”を用いる他は従来のペルチェ素子、すなわち前記標準構造を有するペルチェ素子（標準構造ペルチェ素子）と特に変わる点はない。以下、図面に例示して本発明のペルチェ素子の構成を説明する。

【0016】

図1は、代表的な本発明のペルチェ素子の断面図であり、図2はその一部拡大図である。図1に示すように、ペルチェ素子100は、互いに対向するように配置された第一基板200a及び第二基板200bとを有する。これら基板は、後述する特定の方法により表面に酸化物層が形成されたものであり、その酸化物層は、その表面に特定クラックを実質的に有しない。該ペルチェ素子100においては、第一基板200aと第二基板200bとの間に熱電材料部材300が配置されている。該熱電材料部材300は、交互に配列されたP型熱電材料310およびN型熱電材料320を含んでなり、図1及び図2に示される様に、各熱電材料 {P型熱電材料（又はN型熱電材料）} は、その一方の側に隣接する熱電材料 {N型熱電材料（又はP型熱電材料）} と互いに上面どうしが半田層330aを介して電極340aに接合されることにより電氣的に接続されると共に、他方の側に隣接する熱電材料 {N型熱電材料（又はP型熱電材料）} と互いに下面どうしが半田層330bを介して電極340bに接合されることにより電氣的に接続されている。また、図2に示されるように、第一基板200aおよび第二基板200bの内側の面には導体回路パターンを構成する金属層400aおよび400bがそれぞれ形成されている。該金属層400aおよび400bは、それぞれ第二半田層500aおよび500bを介して熱電材料部材300の電極340aおよび340bにそれぞれ接合されている。更に、該ペルチェ素子100には、第一基板200aの外側に熱源等の第一伝熱体600aが、第二基板200bの外側に放熱装置等の第二伝熱体600bがそれぞれ接合される。なお、図には示さないが、金属層400aおよび400bがそれぞれ金属電極340aおよび340bを兼ねる構造とすることもできる。

【0017】

本発明のペルチェ素子におけるP型熱電材料およびN型熱電材料としては、Bi-Te系のもの等、従来のペルチェ素子に使用されているものが何ら制限無く使用できる。特に好適に使用されるP型熱電材料としては $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ を挙げることができ、特に好適に使用されるN型熱電材料としては $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ を挙げることができる。また、金属電極340a及び340bの材質としては、Cu、Al等の電気抵抗の小さい金属が好適に使用される。半田層330a、330b、500a、500bを形成するために使用される半田としては、Pb-Sn系半田、Au-Sn系半田、Ag-Sn系半田、Sn-Bi系半田、Sn-In系半田等公知の半田材が特に限定無く使用できるが、融点が低く接合力も強いという理由からPb-Sn系半田及びAu-Sn系半田を使用するのが好適である。

本発明のペルチェ素子においては、基板200a及び200bとして、特定の製法で得られる“表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板”を用いることを最大の特徴とする。このような基板を用いることにより、ペルチェ素子において基板と熱電材料部材との密着性が高く、その耐久性も優れたものとなるばかりでなく、その製造方法、特にメ

タライズ工程においてメッキ法を適用しても基板が劣化しないという効果が得られる。

ここで、上記特定の製法とは、金属または半金属の窒化物又は炭化物を主成分とする非酸化物セラミックス基板を、(i)昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度に加熱し（加熱工程）、次いで(ii)加熱された当該非酸化物セラミックス基板を酸素ガスと接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該非酸化物セラミックス基板の表面を酸化して（酸化工程）その表面に酸化物層を形成する方法である。以下、該方法について詳しく説明する。

上記の方法では、先ず非酸化物セラミックス（以下、単に「被処理セラミックス」ともいう）からなる基板（以下、単に「被処理セラミックス基板」ともいう）を酸素ガスが実質的に存在しない条件下で当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度に加熱する。

【0018】

加熱時の雰囲気が大気等の酸素を多く含む雰囲気とする従来の酸化法では、昇温過程において酸素が窒化アルミニウム中に固溶し、基材温度が酸化反応の反応開始温度に達すると固溶していた酸素が一気に反応するため下地と酸化層との格子定数の違い等に起因する急激な応力発生によって酸化層に特定クラック、すなわち「分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々 l （nm）及び w （nm）としたときに、 w が20nm以上であり l が500nm以上であり且つ w/l が0.02以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラック」の発生が避けられない。これに対し、上記の新しい酸化法（単に新酸化法ともいう）では昇温中に問題となるような酸素の固溶は起こらず、基材の酸化反応は反応開始温度に達してから酸素の拡散律速で徐々に進行するので特定クラックが発生しない。なお、この新酸化法で酸化膜を形成した場合、形成される膜厚が厚くなるとクラックが発生することもあるが、このときに発生するクラックは、幅が小さく枝分かれも少ないものであり、その数（単位面積当たりのクラック数）も従来法と比べてはるかに少ない。

【0019】

このような作用機構の正当性は、以下に説明する窒化アルミニウムを酸素ガス雰囲気中で加熱して酸化したときの酸化挙動からも支持される。すなわち、図3は、窒化アルミニウムを酸素雰囲気中で75℃/分の昇温速度で加熱したときの反応率の経時変化を示したものであり、上段のグラフでは横軸に時間（秒）を、縦軸に熱重量分析による反応率（%）及び昇温パターンに対応する温度（K）をとっており、下段のグラフでは横軸に時間（秒）を、縦軸に示差熱分析により測定された発熱量を示すDTA（ $\Delta E/mV$ ）及び昇温パターンに対応する温度（K）をとっている。図3に示されるように、窒化アルミニウムを加熱していくと、室温から1100℃（1373K）までは、酸素を固溶するだけで、酸化は殆ど生じないが（I期）、温度が約1100℃に達すると、固溶していた酸素が一気に反応して Al_2O_3 （ α -アルミナ）に変化することにより、急激な重量の増加をもたらすと共に、大きな発熱が生じる（II期）。そして、このような急激な反応が収まるとその後の反応は緩やかに進行する（III期）。これに対し新酸化法では、I期に相当する酸素の固溶過程がないため、II期の急激な反応が起こらず初めからIII期の穏やかな反応が起こる。なお、窒化アルミニウムに限らず、その他の窒化物セラミックスや炭化物セラミックス等の非酸化物系セラミックスもこのような酸化挙動を示す。

【0020】

新酸化法においては、加熱工程における雰囲気（加熱時の雰囲気）を窒素ガス等の不活性ガス雰囲気とすることにより加熱時の酸素の基板への固溶を防止でき、酸化時に上記特定クラックの発生を抑止することができるが、不活性ガス中に含まれる酸化性ガスの合計濃度が 0.5 mmol/m^3 （0.00112 vol.%）を超える場合には、酸化物層の非酸化物セラミックスとの界面近傍に空隙が形成されてしまう。非酸化物セラミックス

と酸化物層との密着強度をより高くすると言う観点からは、加熱時の雰囲気中に含まれる酸化性ガス（特に酸素及び水蒸気）の合計濃度を 0.1 mmol/m^3 以下、特に 0.01 mmol/m^3 以下とするのが好適である。

【0021】

ここで、酸化性ガスとは酸素ガス、水蒸気、二酸化炭素ガス、一酸化炭素ガス等の非酸化物セラミックスを酸化する能力を有するガスを意味する。また、加熱時の雰囲気とは炉内の実際の雰囲気の意味し、昇温・加熱時に炉壁や被処理物となる非酸化物セラミックスから放出されるガスの影響が加味されたものである。例えば高純度不活性ガスを流通させて昇温・加熱する場合においても、予めデイーガス（degas）処理を行なわない場合には昇温・加熱時に炉壁や被処理セラミックスから酸素や水蒸気が放出されるので不活性ガス純度は低下し、加熱時の雰囲気ガスの組成は導入したガスの組成とは同じにはならない。この場合、加熱時の雰囲気ガスの組成は炉から流出したガスを分析することにより確認することができる。なお、本発明において、加熱開始してから被処理セラミックスの温度がさほど高くない間は雰囲気制御を厳密に行なう必要はないが、少なくとも被処理セラミックスの温度が 100°C 以上、より好ましくは 200°C 以上となる加熱過程における雰囲気は、酸化性ガスの合計濃度、特に酸素分子と水分子との合計濃度が上記した範囲となるように管理する必要がある。

【0022】

本発明において、基板材料となる非酸化物セラミックス（被処理セラミックス）としては、金属又は半金属の窒化物又は炭化物で融点若しくは分解温度が酸化開始温度以上のものであれば特に限定されず、公知の窒化物又は炭化物を使用することができる。本発明で好適に使用できる非酸化物セラミックスを具体的に例示すれば、窒化アルミニウム、窒化珪素、窒化ホウ素等の窒化物セラミックス、炭化珪素、炭化チタン、炭化ジルコニウム等の炭化物セラミックスを挙げることができる。これらの中でも熱伝導率が高いという観点から、窒化アルミニウム又は窒化珪素を使用するのが好適である。また、その形状や大きさ等も広義の板状体であれば特に限定されず、板状体やこれを加工したもの、例えばスルーホールを形成したり切削加工を施したりしたもの等が使用できる。なお、本発明で使用する非酸化物セラミックス基板（被処理セラミックス基板）は、単結晶あるいは多結晶等の結晶性のもの、アモルファス、又は結晶相とアモルファス相が混在するもの、さらには焼結助剤および必要に応じて他の添加剤を添加して非酸化物セラミックス粉末を焼結した焼結体等が使用できるが、安価で入手も容易であるという理由から、被処理セラミックス基板としては、予め任意の所定の形状に成形された窒化アルミニウムあるいは窒化珪素の焼結体からなるものを使用するのが好適である。

【0023】

たとえば、非酸化物セラミックス基板が窒化アルミニウム焼結体基板である場合には、窒化アルミニウム粉末にイットリア、カルシア、硝酸カルシウム及び炭酸バリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の添加剤を添加して定法により所定の形状に成形した後、焼結したもの及びこれを更に加工したものが好適に使用できる。また、非酸化物セラミックスが窒化珪素焼結体基板である場合には、窒化珪素粉末に酸化マグネシウム、酸化第二クロム、アルミナ、イットリア、ジルコニア、窒化アルミニウム、炭化珪素、ホウ素及び窒化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種の添加剤を添加して定法により所定の形状に成形した後、焼結したもの及びこれを更に加工したものが好適に使用できる。

【0024】

本発明において、加熱に先立ち被処理セラミックス基板表面を粗面化あるいは研磨するといった前処理を行うこともできる。粗面化処理としてはアルカリ性水溶液によるエッチング、サンドブラスト等が挙げられる。また研磨処理としては砥粒を用いた研磨、電解インプロセスドレッシング研削法による研磨等を挙げることができる。また、形成される酸化物層を構成する酸化物（例えばアルミニウム酸化物や珪素酸化物）の焼結助剤となるような物質あるいはその前駆体物質を予め被処理セラミックスの表面に付着させておいてもよい。このような物質としては SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 B_2O_3 、 Li_2O 等を挙げ

ることができる。

【0025】

前記加熱工程において、被処理セラミックスを 1 m^3 に含まれる酸化性ガスの合計モル数が 0.5 mmol 以下である雰囲気中で被処理セラミックスの酸化開始温度より 300°C 低い温度以上の温度に加熱する場合、その方法は特に限定されないが、前記した様に炉内を高純度不活性ガスで置換しても予めディーガス (degas) 処理を行なわない場合には昇温・加熱時に炉壁や被処理セラミックスから酸素や水蒸気が放出されるため、通常は上記のような条件を満足することができない。このため、ディーガス (degas) 処理を行なった後に炉内を純度 99.999% 以上、より好ましくは 99.9999% 以上、最も好ましくは 99.99995% 以上の高純度不活性ガスで十分に置換してから当該不活性ガスの流通下で加熱するか又は加熱時の炉内の圧力を常に 100 Pa 以下、好ましくは 40 Pa 以下、最も好ましくは 20 Pa 以下の圧力に保って加熱するのが好適である。ディーガス (degas) 処理の方法は、表面に吸着している、もしくは内部に吸収されているガスを脱離させることができる方法であれば特に限定されず、室温～ 100°C の範囲で、ガスの脱離がなくなるまで減圧下で脱気するのが好適である。脱気時の減圧度 (炉内の圧力) は特に限定されないが、 100 Pa 以下、特に 20 Pa 以下であるのが好適であり、 1 Pa 以下とするのが最も好ましい。

【0026】

なお、本発明の製法においては、被処理セラミックスの酸化が開始されるまでは被処理セラミックス中に酸化性ガス又は酸化性ガスに由来する酸素を実質的に拡散させないことが重要である。このためには酸化反応開始温度までは上記のような雰囲気中で加熱するのが好ましいが、少なくとも被処理セラミックスの酸化開始温度より 300°C 低い温度に加熱した場合には、系内 (炉内) に酸素ガスを導入しても昇温速度を制御することにより (実用的に制御可能な昇温速度の範囲、例えば $10\sim80^\circ\text{C}/\text{分}$ 、好ましくは $30\sim50^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温しても) 問題となるような酸素の拡散を起さず、且つ被処理セラミックスに大きなダメージを与えることなく酸化反応開始温度まで昇温することが可能である。酸素を固溶させない条件下で加熱するときの最高到達温度が被処理セラミックスの酸化開始温度より 300°C 低い温度よりも低い温度である場合には、酸化物層の形成に悪影響を及ぼす酸素等の拡散を起すことなく被処理セラミックスを酸化開始温度に昇温するためには昇温速度を速くしなければならず、被処理セラミックスの大きさや形状によってはそのような速い昇温速度で昇温した場合には変形したりクラックが発生したりするという問題が生じる。用いる炉の性能や被処理セラミックスの大きさあるいは形状にもよるが、被処理セラミックスは前記雰囲気中で被処理セラミックスの酸化開始温度より 100°C 低い温度以上の温度、特に被処理セラミックスの酸化開始温度以上の温度に加熱するのが好適である。

【0027】

ここで酸化開始温度とは、酸素ガス雰囲気下で被処理セラミックスを加熱した場合に急激な酸化反応が開始される温度を意味し、本発明では、反応圧力下に酸素雰囲気中で被処理セラミックスを $1\sim100^\circ\text{C}/\text{分}$ 、好ましくは $75^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で加熱したときに被処理セラミックの酸化反応率が臨界的 (critical) に変化する温度をいう。該酸化開始温度は上記条件で被処理セラミックスを加熱する際の熱重量分析結果において急激な重量変化を開始する温度又は示差熱分析結果において急激な発熱を開始する温度として容易に特定することができる。例えば窒化アルミニウムの大気圧下における酸化開始温度は、図3に示される様に 1100°C である。

【0028】

前記酸化工程における被処理セラミックス基板の酸化は、前記加熱工程で加熱された被処理セラミックス基板を酸素ガスと接触させた後、当該非酸化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持することにより行なわれる。このとき、被処理セラミックス基板と酸素ガスの接触は、雰囲気を酸素ガス又は酸素ガスを含むガス (以下酸化用ガスともいう。) とすることにより行なうことができる。このとき酸化用ガスとしては、得られる酸化層に欠陥が少ないという観点から露点が -50°C 以下のガスを使用するのが好適であり、

ー70℃以下の露点を有するものを使用するのが最も好ましい。たとえば、超高純度酸素ガス、超高純度酸素ガスを超高純度不活性ガスで希釈した混合ガス、脱水処理した空気等が好適に使用できる。酸化用ガス中の酸素ガス濃度は、酸化物層の形成速度に影響を与え、一般に酸素濃度が高いほど酸化物層の形成速度は速くなる。このため、効率の観点から酸化用ガスとしては酸素濃度が50 vol. %以上、特に99 vol. %以上のものを用いるのが好適である。

【0029】

酸化工程においては、被処理物セラミックスを酸化開始温度以上の温度で酸化用ガスと接触させる必要があるが、酸化温度が高すぎる場合にはエネルギーコストが高くなるばかりでなく酸化物層の厚さの制御が困難となるので酸化開始温度より500℃高い温度以下、特に酸化開始温度より300℃高い温度以下とするのが好適である。また、酸化時間は、使用する酸化用ガスの酸素濃度、酸化温度及び得ようとする酸化物層の厚さに応じて適宜決定すればよい。例えば厚さ1000～3000 nmの α -アルミナ層を有する窒化アルミニウムを得るためには、通常0.5～5時間酸化開始温度より高い温度で保持すればよい。なお、酸化工程で形成される酸化物層は被処理物セラミックスである非酸化物セラミックスの構成成分である金属又は半金属の酸化物からなるが、該酸化物層には被処理物セラミックスの種類に応じて窒素や炭素が固溶していてもよい。

上記酸化処理終了後は、酸化処理された非酸化物セラミックスを冷却して炉内から取り出せばよい。また、冷却時に非酸化物セラミックスや酸化物層が損傷しないように徐冷するのが好適である。

【0030】

このような酸化工程により得られる表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックスは、表面に形成される酸化物層には前記したような特定クラック、すなわち、「分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々 l (nm) 及び w (nm) としたときに、 w が20 nm以上であり l が500 nm以上であり且つ w/l が0.02以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラック」が実質的に存在しないという特徴も有する。

【0031】

上記特定クラックについて図を用いて更に詳しく説明すると、例えば分岐を有するクラック1が図4に示される様な形状を有する場合、2a～2eが各クラックユニットとなる。そして各クラックユニットについて l 、 w 及び w/l を求めたとき、 w が20 nm以上であり l が500 nm以上であり且つ w/l が0.02以上、好ましくは0.01以上となるクラックユニットが1つでも存在する場合には、この分岐を有するクラック1は特定クラックとなる。また、 w/l が0.02以上、好ましくは0.01以上のクラックユニットが全く存在しない場合にはその分岐を有するクラック1は特定クラックとはならない。このような特定クラックが存在しないことは酸化物層の表面を走査型電子顕微鏡で観察することにより確認することができる。なお、特定クラックが実質的に存在しないとは、一つの試料について任意の視野（半径30000 nmの視野）10箇所、好ましくは50箇所を観察したときに観察される特定クラックの数が、1視野当たりの平均で0.2以下、好ましくは0.1以下、最も好ましくは0.05以下であることを意味する。但し、下地の非酸化物セラミックスの形状を反映し、あるいは酸化膜の成長の仕方によって酸化膜の表面に凹凸ができることはしばしばあるが、このような場合に観測される凹部はクラックではなく、本発明に言うクラックとは、酸化物層の少なくとも表層部を不連続に切断する割れを意味する。

【0032】

また、加熱工程を、 1 m^3 に含まれる不活性ガスの合計モル数が0.5 mmol以下である雰囲気中で行なった場合、引き続き酸化工程で得られる酸化物層は、特定クラックが実質的に存在しないことに加えて、非酸化物セラミックスと酸化物層の界面近傍の酸化物層に空隙もしくは気泡が実質的に存在しない領域（以下、空隙非存在領域ともいう。）を

有し、非酸化物セラミックス層と酸化物層との密着強度が非常に高いという特徴を有する。この空隙非存在領域は、界面からある厚さをもって酸化層の全面に広がる層状の領域であり、その厚さは酸化物層全体の層厚が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の場合には、 $20 \sim 100 \text{ nm}$ の厚さである。ここで空隙もしくは気泡が実質的に存在しないとは、上記空隙非存在領域における空隙率（該領域の全体に占める空隙の体積の割合）が5%以下、好ましくは3%以下、特に好ましくは1%以下であることを意味する。上記空隙非存在領域以外の酸化物層領域、特に表層近傍を除く領域には径が $50 \sim 100 \text{ nm}$ 程度の大きさの空隙が多く見られるのに対し、該空隙非存在領域ではそのような空隙が殆ど見られず、空隙があったとしてもその径が 5 nm 以下、好ましくは 1 nm 以下のものが殆どである。なお、酸化物層の表層部分については、酸化物層の厚さが厚くなると、空隙が減少し、その径が大きくなる傾向が見られる。

【0033】

空隙非存在領域の存在は、試料の断面を透過型電子顕微鏡（TEM）観察することにより確認することができる。この場合、空隙は、TEM写真において白いもしくは薄い灰色のゆがんだ楕円状（場合によっては多角形の形状に見えることもある）の模様として観察されるが、観察試料の厚さが不均一である場合には判別が困難である。このため、TEM観察を行なう場合の試料の厚さは $50 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲で均一な厚さとする必要がある。このような試料の作成は、次のようにして行なうことができる。すなわち、TEM観察用の試料作製に広く用いられている集束イオンビーム（FIB）装置において、加速したガリウムイオンで試料の研削を行い、試料表面から見て横幅 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 、縦 $50 \sim 100 \text{ nm}$ の領域を残すように周囲を研削する。研削領域の確認は、ガリウムイオンを照射した際に試料から発生する二次電子を検出して像を取得する走査型イオン顕微鏡（SIM）により可能である。一般的にSIMはFIB装置に付随しており、このSIM観察によって正確に研削領域を確認することができ、TEM観察を行なう場合の試料の厚さを $50 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲で均一な厚さとすることが可能になる。

【0034】

このような新酸化法で得られた“表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板”は、その表面に図2に示す金属層400aおよび400bからなる導体パターンを形成し、ペルチェ素子用の基板（200a及び200b）として使用される。

上記導体パターンの形成方法は特に限定されず、薄膜形成法、厚膜形成法、DBC法等の公知のメタライズ方法が制限無く採用できるが、非酸化物セラミックスが窒化アルミニウムである場合には、簡便且つ低コストで厚い低抵抗金属からなる導体パターンが形成できるという理由から、厚膜法により銅又は銅を主成分とする金属層（第一金属層）からなるパターンを形成した後に、当該パターン上にメッキ法により当該金属層を構成する金属とは異なる種類の金属からなる層（第二金属層）を形成するのが好適である。厚膜法により第一金属層からなるパターンを形成する方法としては、銅系の厚膜ペーストを用いた厚膜印刷法が適用できる。該第一金属層の厚さは、通常 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好適には $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である。また、上記パターン上に形成される第二金属層は、第一金属層中に半田金属が拡散するのを防止するためのバリヤー層あるいは半田金属との密着性を向上させるための密着層として機能するものであり、当該第二金属を構成する金属としては通常Ni（Ni-P複合体、Ni-B複合体を含む）、Ni-Au合金及びPtからなる群より選ばれた少なくとも1種の金属層が用いられる。該第二金属層の厚さは通常、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好適には $1 \sim 20 \mu\text{m}$ である。該第二金属層の形成方法としては無電解メッキ法が好適に採用できる。

【0035】

なお、上記方法により得られた「表面に導体パターンを有するセラミックス基板」を用いて本発明のペルチェ素子を製造する方法は、従来のペルチェ素子を製造する方法と特に変わらず、例えば下記工程A、B及びCを含む方法が採用できる。

【0036】

工程A： 交互に配列されたP型熱電材料およびN型熱電材料からなり、各熱電材料

は、その一方の側に隣接する熱電材料と互いに上面どうしが電極により電気的に接続されると共に他方の側に隣接する熱電材料と互いに下面どうしが電極により電気的に接続された熱電材料部材を準備する工程

工程B: それぞれ表面に導体パターンを有する一対のセラミックス基板であって、各セラミックス基板の導体パターンは、前記熱電材料部材を挟持した時に該熱電材料部材の電極と電気的に接続するように形成されているセラミックス基板を準備する工程

工程C: 前記熱電材料部材を前記一対のセラミックス基板の間に配置して該熱電材料部材の電極と各セラミックス基板の導電パターンとを半田付けする工程。

【0037】

上記工程Aは、図1における熱電材料部材300を準備する工程であり、例えば上下両面に金属電極（図示しない）を有するP型熱電材料310およびN型熱電材料320を交互に配列するとともに図1に示すように電極340a及び340bを配置し、各熱電材料の電極部と電極340a及び340bとを半田付けすればよい。また、工程Bは、前記したような方法により図1における基板200a及び200bを準備する工程である。さらに、工程Cは一対の基板200aおよび200b間に熱電材料部材300を半田付けして固定する工程である。該工程においては各基板の導体パターン上にハンダ層（500a及び500b）を予め形成しておき、リフロー半田付けすることにより精密な半田付けを行なうことができる。

【0038】

このような製法で製造される本発明のペルチェ素子が、(i)基板と熱電素子の接合強度に優れ、(ii)基板と熱電素子の接合強度の耐久性に優れ、且つ(iii)メタライズに際し、メッキ法を適用しても基板が損傷せず、またメタライズ層の接着力が低下しないという優れた特徴を有するものであることは、以下に示す製造例で製造した“表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板”の各種評価結果から明らかである。

〔製造例及び評価結果〕

1 “表面に酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板”の製造例

長さ12mm、幅12mm、厚さ0.635mmの板状で、その主表面の表面粗さが $R_a = 0.05 \mu m$ の窒化アルミニウム基板（株式会社トクヤマ製SH15）を内径75mm、長さ1100mmのムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉（株式会社モトヤマ製スーパーバーン改造型）内に導入し、炉内をロータリー真空ポンプにて50Pa以下に減圧した（degas処理）後、窒素ガス（純度99.99995%、露点-80℃）で復圧置換し、流速2（1/分）の窒素流通下で1200℃まで昇温した（昇温速度：3.3℃/分）。基板付近温度が1200℃に達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、代わりに酸素ガス（純度99.999%、露点-80℃）を流速1（1/分）で流通させ、そのまま1時間保持して窒化アルミニウム基板の表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し、本発明の表面酸化窒化アルミニウム基板（試料1）を得た（降温速度3.3℃/分）。

【0039】

上記製造工程において昇温開始と同時に炉から排出されるガスをガスクロマトグラフ（島津製作所製パーソナルガスクロマトグラフGC-8A、検出器：TCD、カラム：ジーエルサイエンス株式会社製SUS3φ×2m、充填剤モレキュラーシーブ13X-S60/80）に導入し、ガス成分を経時的に分析した。その結果昇温時にはいずれの温度領域においても窒素以外の成分は検出されなかった。酸素を流通させ始めてから10分経過したところで排ガスを分析したところ、流通ガスである酸素の他、反応過程で生成したと考えられる窒素が検出された。窒素のピークは酸素流通開始後が最も高く、温度保持時間が経過するにつれてやや減少した。

【0040】

また、加熱前にdegas処理を行わず単に常圧で窒素置換だけとする他は試料1と同様にして表面酸化窒化アルミニウム基板（試料2）を得た。この製造工程において昇温開始と同時に炉から排出されるガスをガスクロマトグラフ（島津製作所製パーソナルガス

クロマトグラフGC-8A)に導入し、ガス成分を経時的に分析した。その結果昇温時には窒素の他、微量の酸素及び水が検出された。別途作成した検量線を用いて、基板温度が300℃に達したときに排出されたガス中の酸素及び水の濃度を定量したところ、酸素濃度は 1.2 mmol/m^3 (0.0027 vol. %)であり、水(水蒸気)の濃度が 1.0 mmol/m^3 (0.0022 vol. %)であった。両方の和が 0.5 mmol/m^3 を超えているので酸化物層の下地との界面近傍に気泡(もしくは空隙)が発生すると考えられる。また、酸素を流通させ始めてから10分経過したところで排ガスを分析したところ、流通ガスである酸素の他、反応過程で生成したと考えられる窒素が検出された。窒素のピークは酸素流通開始後が最も高く、温度保持時間が経過するにつれてやや減少した。

【0041】

2. 前記製造例で製造された基板の評価

(1) 酸化物層の分析

前記製造例で得られた試料1及び2の一部を分析用試料とし、それらの酸化物層について、XRD分析、SEMによる表面観察及びTEMによる断面観察を行った。これらの分析の具体的方法及び結果を以下に示す。

【0042】

〔XRD分析〕

試料1及び2についてX線回折装置(理学電機株式会社製X線回折装置RINT1200)を用いてXRD測定を行ったところ、その回折パターンからどちらの試料の酸化物層も α -アルミナであることが確認された。なお測定は、入射X線Cu-K α 線、管電圧40kV、管電流40mA、受光スリット0.15mm、モノクロ受光スリット0.60mmの測定条件で行った。

【0043】

〔SEM観察〕

該試料をダイヤモンドカッターにて5mm×5mmに切断した後、酸化面を上にして観察用試料台にカーボンテープを用いて固定した。これをイオンスパッタリング装置(日本電子株式会社製マグネトロンスパッタリング装置JUC-5000)を用いてPtコーティングし、FE-SEM(日本電子株式会社製フィールドエミッション走査電子顕微鏡JSM-6400)にて該試料表面の観察を行った。観察は加速電圧15kV、プローブ電流 5×10^{-11} A、エミッション電流8 μ A、倍率10,000倍で行い、任意の視野を50視野観察し、同箇所を写真撮影した。試料1の典型的な写真を図5に、そのイラストを図6に示す。図5に示される様に、酸化物層の表面には隆起による筋状の模様は観察されたがクラックは観察されなかった。なお、任意の視野(半径30000nmの視野)50箇所について同様の観察をしたが、何れの視野においても特定クラックは観測されなかった。また、試料2についても同様の結果であった。なお、試料1及び2の破断面のSEM観察により酸化物層の厚さを求めたところ、その厚さは平均でそれぞれ900nm及び930nmであった。

【0044】

〔TEM観察〕

まず観察用試料を下記方法で作製した。すなわち株式会社ディスコ製ダイシング装置(DAD320)を用いて試料を試料表面から見て横1mm、縦50 μ mの直方体の形状に切断し、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製集束イオンビーム装置(SMI2200)にて、断面観察のための加工を行った。加速電圧は全て30kVで行った。走査型イオン顕微鏡(SIM)で直方体状の試料表面を観察しながら、縦50 μ mを70nmになるまで周囲を研削した。研削する横幅は任意であるが、今回は20 μ mとした。研削する深さは、試料断面のSIM観察で酸化物層全体と窒化物セラミックの一部(約1 μ m)が観察できる深さに設定した。

【0045】

次にFEI社製電界放射型透過型電子顕微鏡(TECNAI F20)にて、加速電圧

200 kV、スポットサイズ1、Gun Lens1、対物絞り100 μm で観察した。観察倍率は50000倍にて酸化層と窒化物セラミックの界面付近の観察を行い、同箇所を写真撮影した。試料1の典型的な写真を図7に、そのイラストを図8に示す。図7に示されるように、酸化層には楕円状の気泡（もしくは空隙）が観測されたが、酸化層の下地との界面近傍には平均厚さ48 nmの気泡が実質的に存在しない領域（層）が確認された。なお、試料2についてはこのような領域は見られず、界面近傍にも気泡が観測された。

【0046】

(2) メタライズ層の接合強度試験

前記製造例で得られた試料1及び2の表面に、銅ペーストを用いた厚膜印刷法によりメタライズ層（長さ2 mm×幅2 mm×厚さ20 μm ）を形成した。なお、銅ペーストとしては特開2000-138010号公報の実施例1に示される方法と同様の方法で調製したものをを用い、焼成も該公報の実施例1に準じて行なった。その後、メタライズ層上にPb60-Sn40共晶半田をのせ、250℃に加熱したホットプレート上で ϕ 1.1 mmのネイルヘッドピンを半田付けし、このネイルヘッドピンを垂直に引っ張ることにより剥離試験を行なった。基板とネイルヘッドピンが剥離したときの引っ張り強度（以下、プル強度という）を各5点測定したところ、その平均値は試料1で132 MPa、試料2で98 MPaであった。さらにどの部分で剥離が起こったかを判定するために実体顕微鏡を用い、倍率40倍で剥離面を観察したところ（以下、剥離モード判定という）、試料1で窒化アルミニウム内部破壊モードが大勢を占め、残りは窒化アルミニウム内部破壊及び半田-半田間剥離の混在モードであり、試料2で窒化アルミニウム内部破壊及び半田-半田間剥離の混在モードが大勢を占め、残りは窒化アルミニウム内部破壊モードであった。

【0047】

また、試料1及び2について-50℃から125℃までの熱サイクルを1000回繰り返す熱サイクル試験を行なった後、同様にして剥離試験を行なった。その結果、熱サイクル試験後のプル強度（ $n=5$ の平均強度）は、試料1で130 MPa、試料2で92 MPaであった。さらに剥離モード判定を行ったところ、いずれの試料においても窒化アルミニウム内部破壊モード又は窒化アルミニウム内部破壊及び半田-半田間剥離の混在モードであった。

【0048】

また、別途同様にして作成したメタライズ基板の銅層上に1 μm のNi/P層を無電解メッキにより形成し、同様にして剥離試験を行なったところ、その初期剥離強度は試料1については125 MPaであり、試料2については88 MPaであった。

【0049】

(3) 耐アルカリ性試験

前記製造例と同様に作成した試料を酸化層の一部が露出するようにフッ素樹脂製のシールテープで覆い（露出面積 $S=3\text{ mm}\times5\text{ mm}=15\text{ mm}^2=1.5\times10^{-5}\text{ m}^2$ ）、露出部以外は液に触れないようにして30℃の5%水酸化ナトリウム水溶液に5時間浸漬し、浸漬前後の乾燥重量を測定したところ、試料1の浸漬前の乾燥重量 W_b は166.5 (mg)であり、浸漬後の乾燥重量 W_a は166.2 (mg)であった。これらの値に基づいて計算される“浸漬による単位面積当たりの乾燥重量の減少量”（単に重量減少ともいう）は10 (g/m^2)であった。また、試料2の重量減少は20 (g/m^2)であった。

なお、参照実験として表面酸化処理を施していない窒化アルミニウム基板について同様の試験を行なったところ、重量減少は113 (g/m^2)であった。

【0050】

3. 比較例

炉内を窒素置換せずに空気流通下で1200℃まで昇温し、同じく空気流通下に1200℃で0.5時間保持する他は前記製造例と同様にして表面酸化窒化アルミニウム基板（試料3）を得た。得られた試料について前記製造例で得られた基板と同様の分析、評価を

行なった。その結果、酸化物層は α -アルミナであることが確認された。また、SEM観察結果を図9及び10に、TEM観察結果を図11及び12に示す。図9及び10に示される様に、酸化物層表面には特定クラックが観測された。また、図11及び12に示される様に、酸化物層と窒化アルミニウム基板との界面には多数の気泡が見られた。更にメタライズ層のプル強度 ($n=5$ の平均強度) は、熱サイクル試験前が62 MPa (剥離モード: 厚膜-基板間剥離モードが大勢を占め、残りは厚膜-基板間及び半田-厚膜間剥離の混在モード) であり、熱サイクル試験後は52 MPa (剥離モード: 全て厚膜-基板間剥離モード) であった。更に耐アルカリ性試験における重量減少は82 (g/m^2) であった。また、前記試料1及び2の場合と同様に銅メタライズ層上に1 μm のNi/P層を無電解メッキにより形成して剥離試験を行なったところ、その初期剥離強度は50 MPaであった。

【0051】

さらに、酸化処理を施さない窒化アルミニウム基板について同様にメタライズし、剥離試験を行ったところ、銅層のみからなるメタライズ層の初期剥離強度は57 MPaであり、無電解メッキ後の初期剥離強度は40 MPaであった。

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図1】本図は、代表的な本発明のペルチェ素子の断面図である。

【図2】本図は、代表的な本発明のペルチェ素子の断面の部分拡大図である。

【図3】本図は、酸素ガス雰囲気中で窒化アルミニウム基板を加熱したときの反応率及びDTAの変化パターンを示すグラフである。

【図4】本図は、特定クラックを説明するための図である。

【図5】本図は、製造例で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板 (試料1) の酸化物層の表面のSEM写真である。

【図6】本図は、図5のSEM写真のスケッチである。

【図7】本図は、製造例で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板 (試料1) の酸化物層の断面のTEM写真である。

【図8】本図は、図7のTEM写真のスケッチである。

【図9】本図は、比較例で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面のSEM写真である。

【図10】本図は、図9のSEM写真のスケッチである。

【図11】本図は、比較例で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面のTEM写真である。

【図12】本図は、図11のTEM写真のスケッチである。

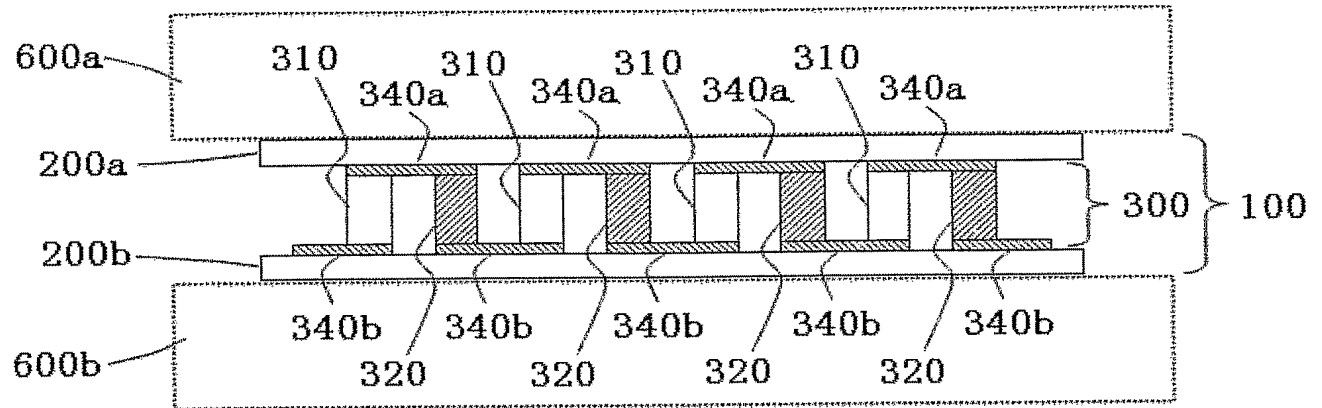
【符号の説明】

【0053】

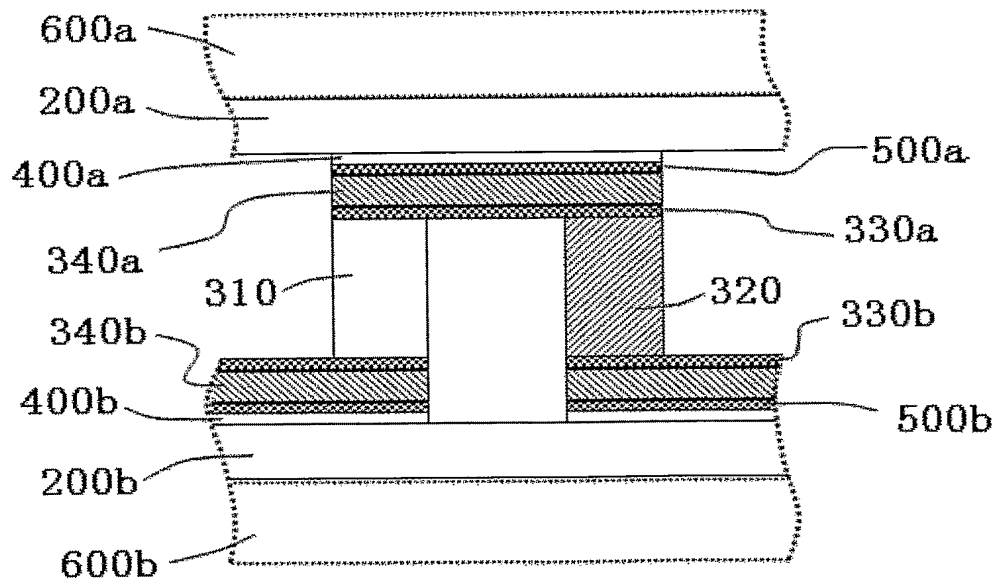
- 100・・・ペルチェ素子
- 200 a、b・・・表面に特定の酸化物層を有する非酸化物セラミックス基板
- 300・・・熱電材料部材
- 310・・・P型熱電材料
- 320・・・N型熱電材料
- 330 a、b・・・半田層
- 340 a、b・・・電極
- 400 a、b・・・導体回路パターンを構成する金属層
- 500 a、b・・・(第二) 半田層
- 600 a、b・・・伝熱体
- 1・・・分岐を有するクラック
- 2 a～2 e・・・クラックユニット
- 1 a～1 e・・・各クラックユニットの長さ
- w a～w e・・・各クラックユニットの最大幅

【書類名】 図面

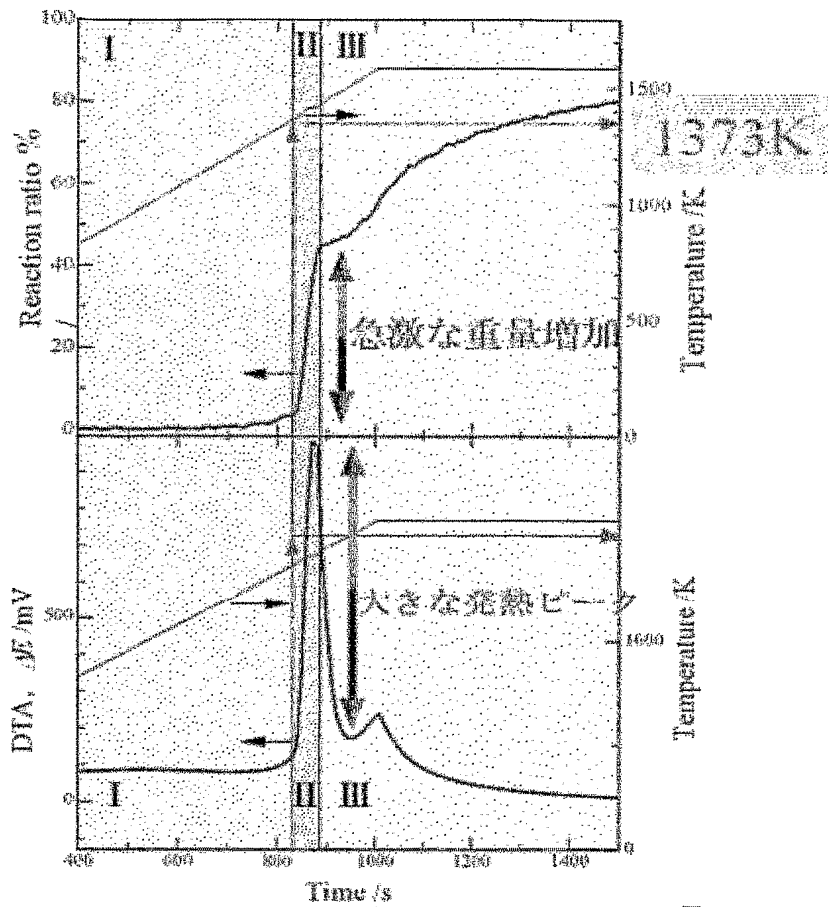
【図 1】



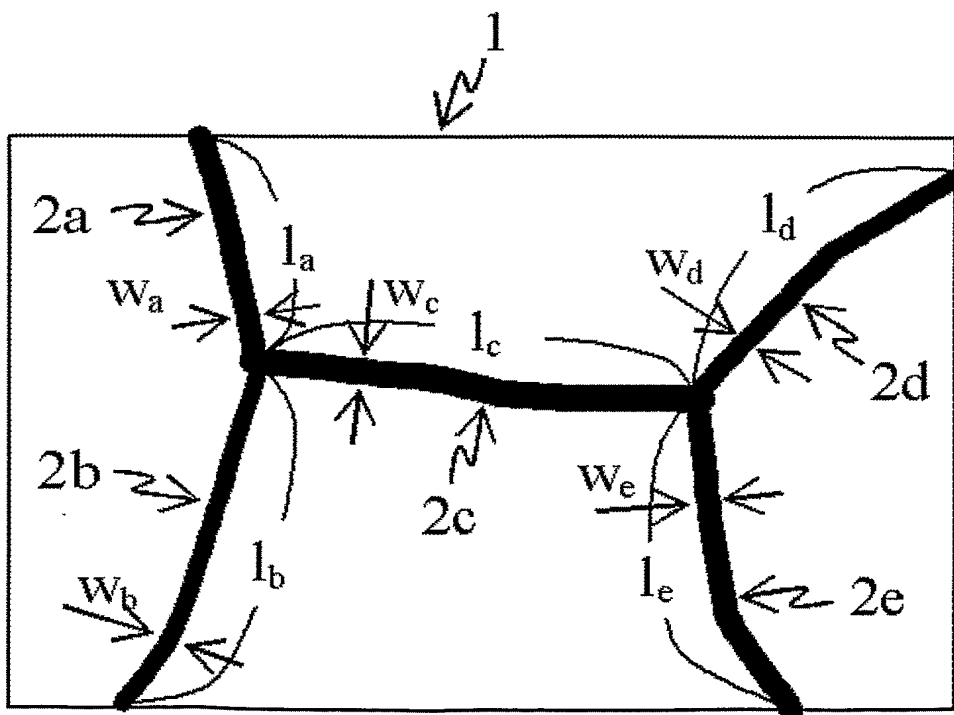
【図 2】



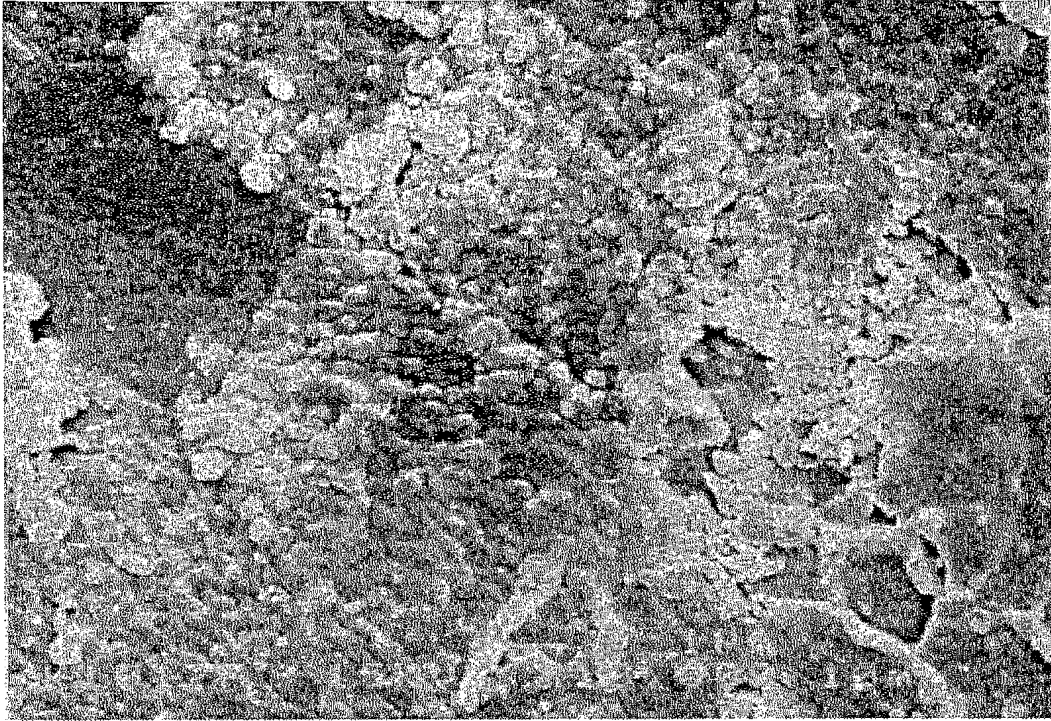
【図 3】



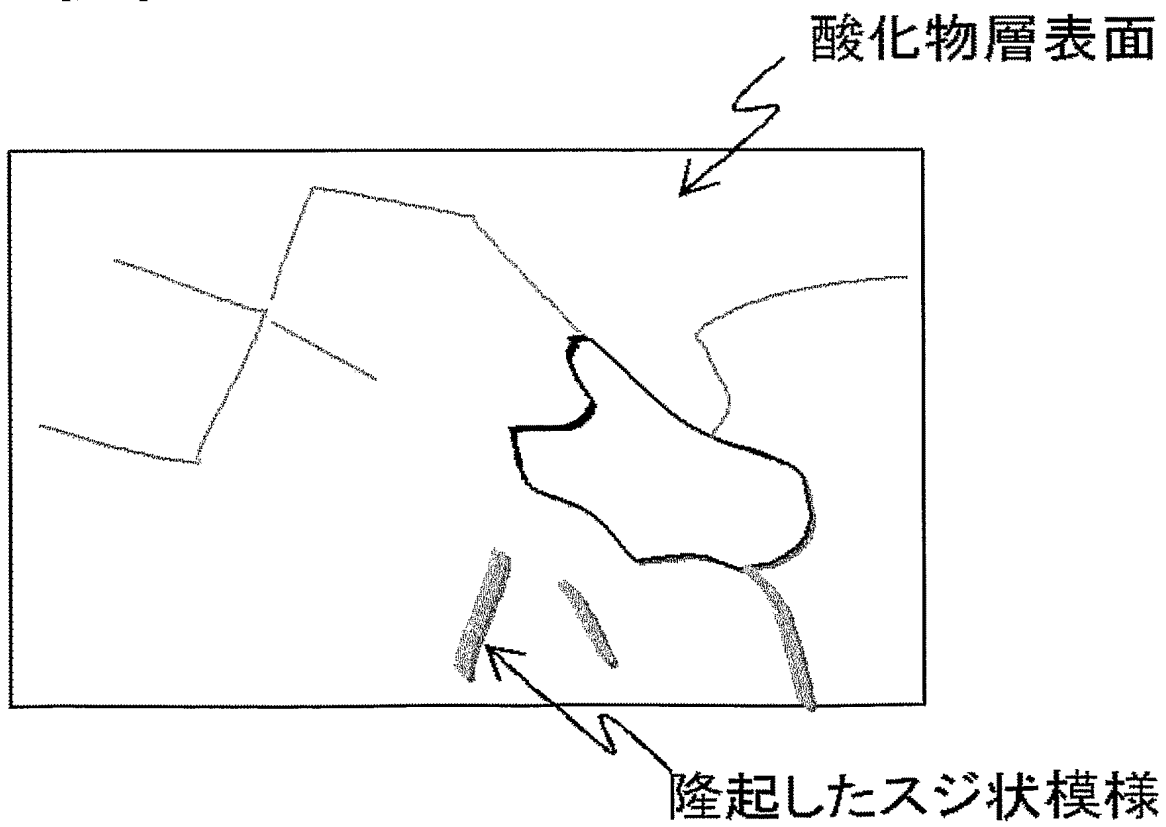
【図 4】



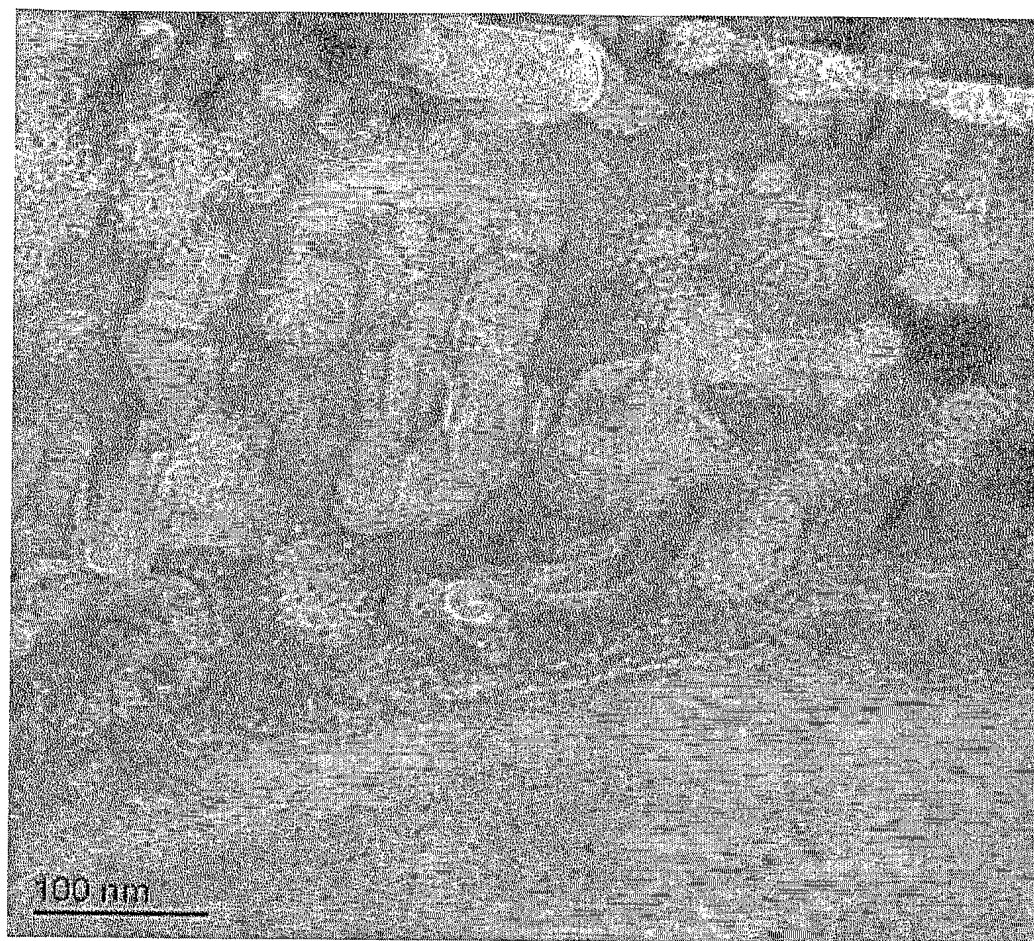
【図 5】



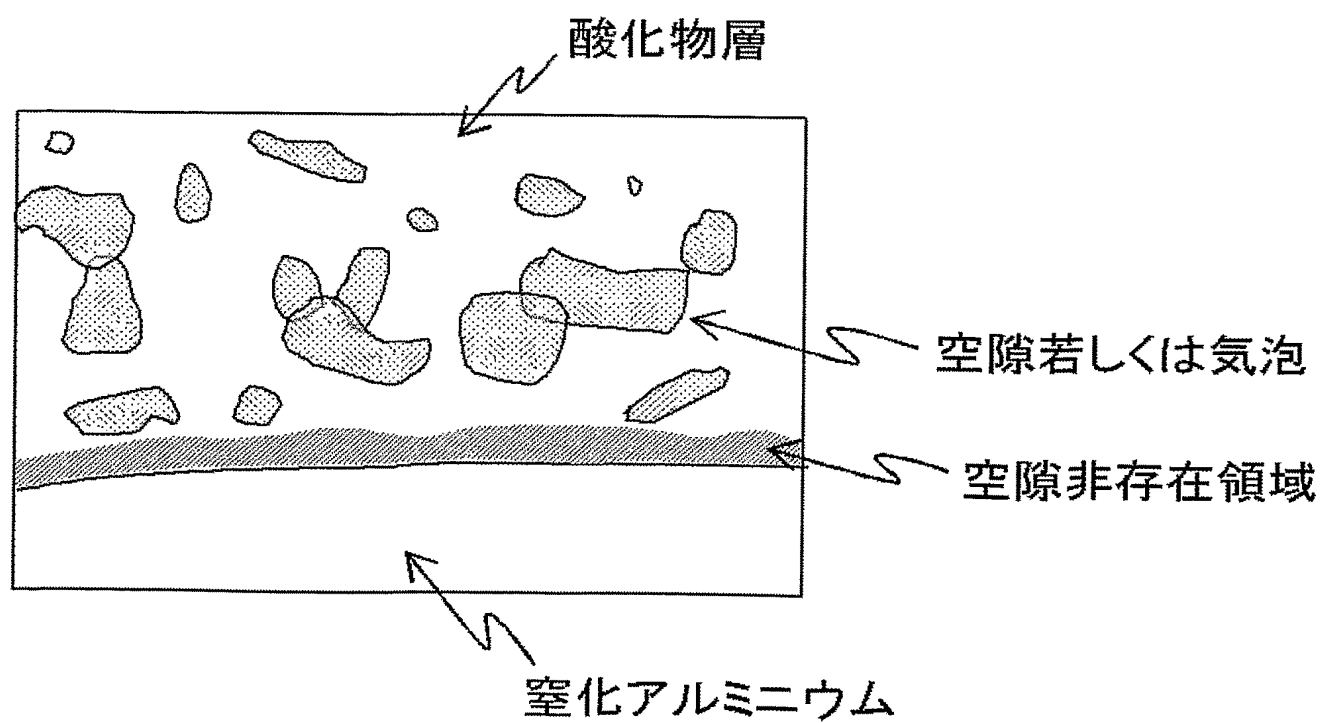
【図 6】



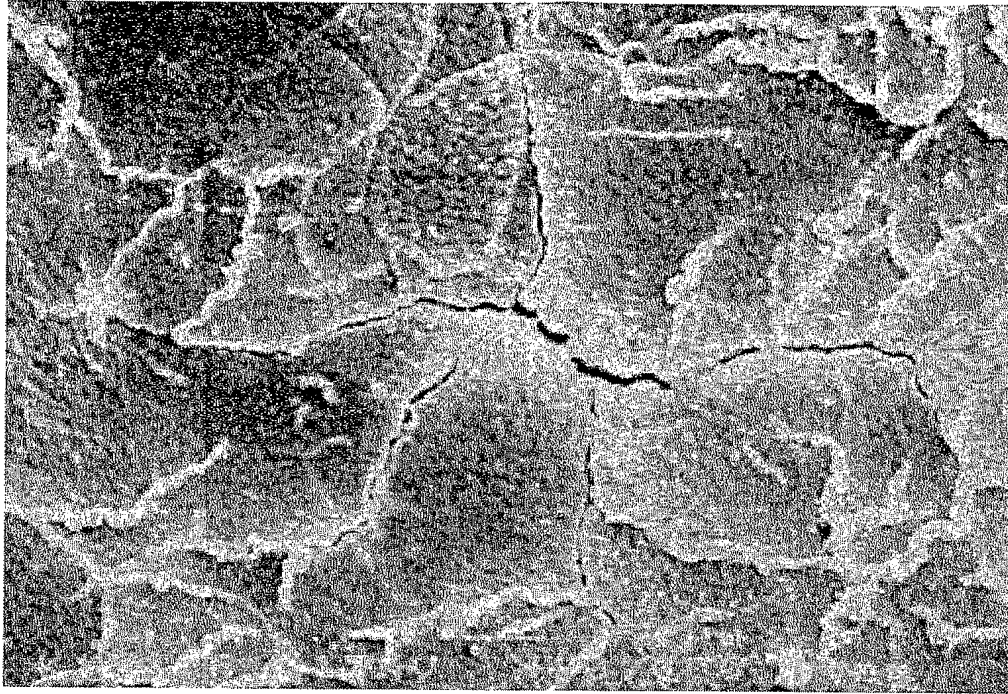
【図 7】



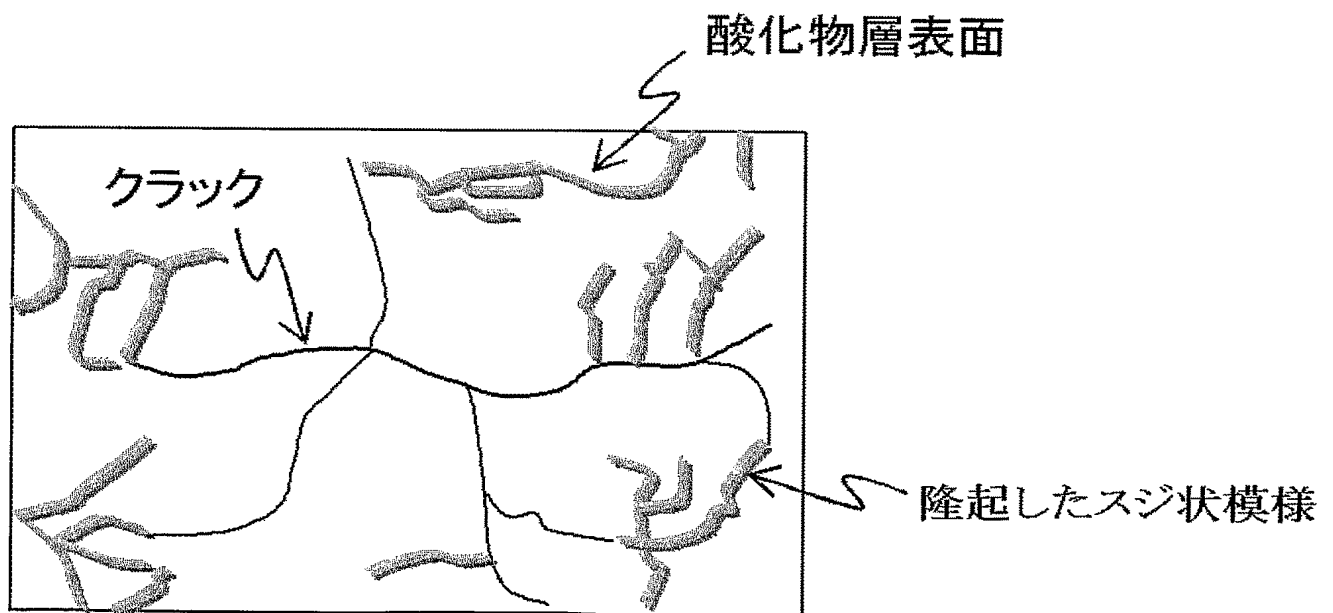
【図 8】



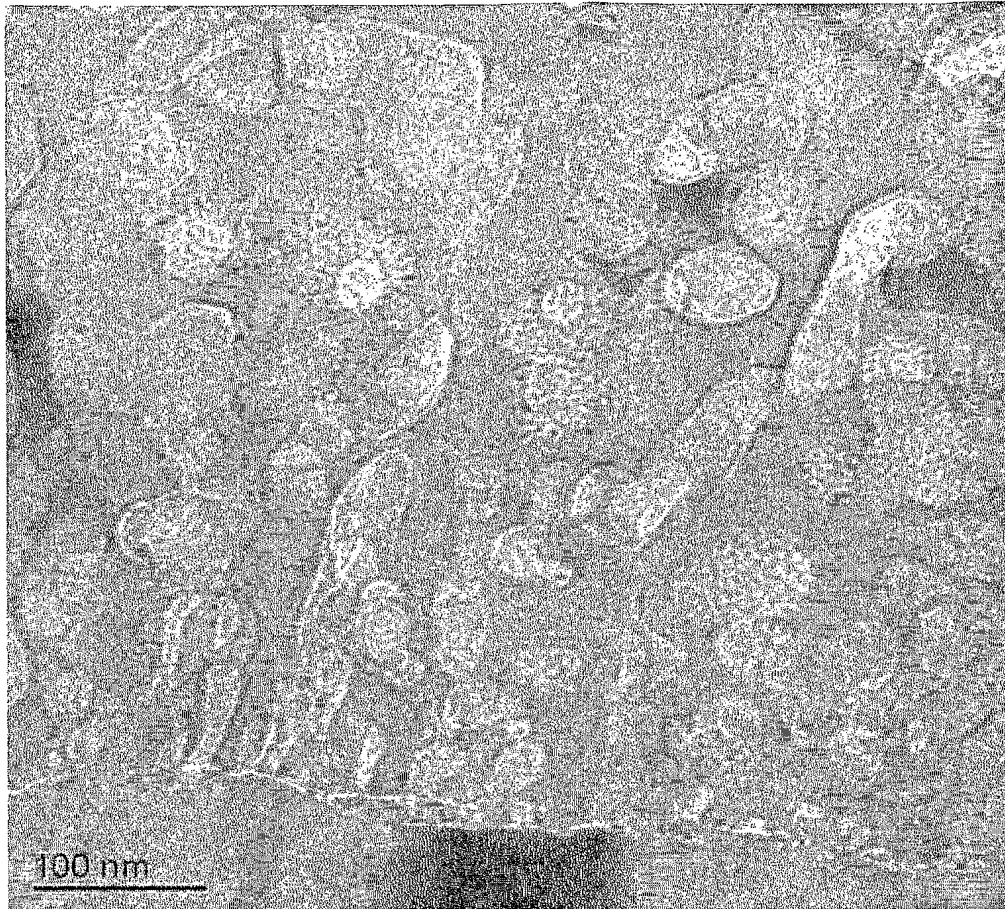
【図 9】



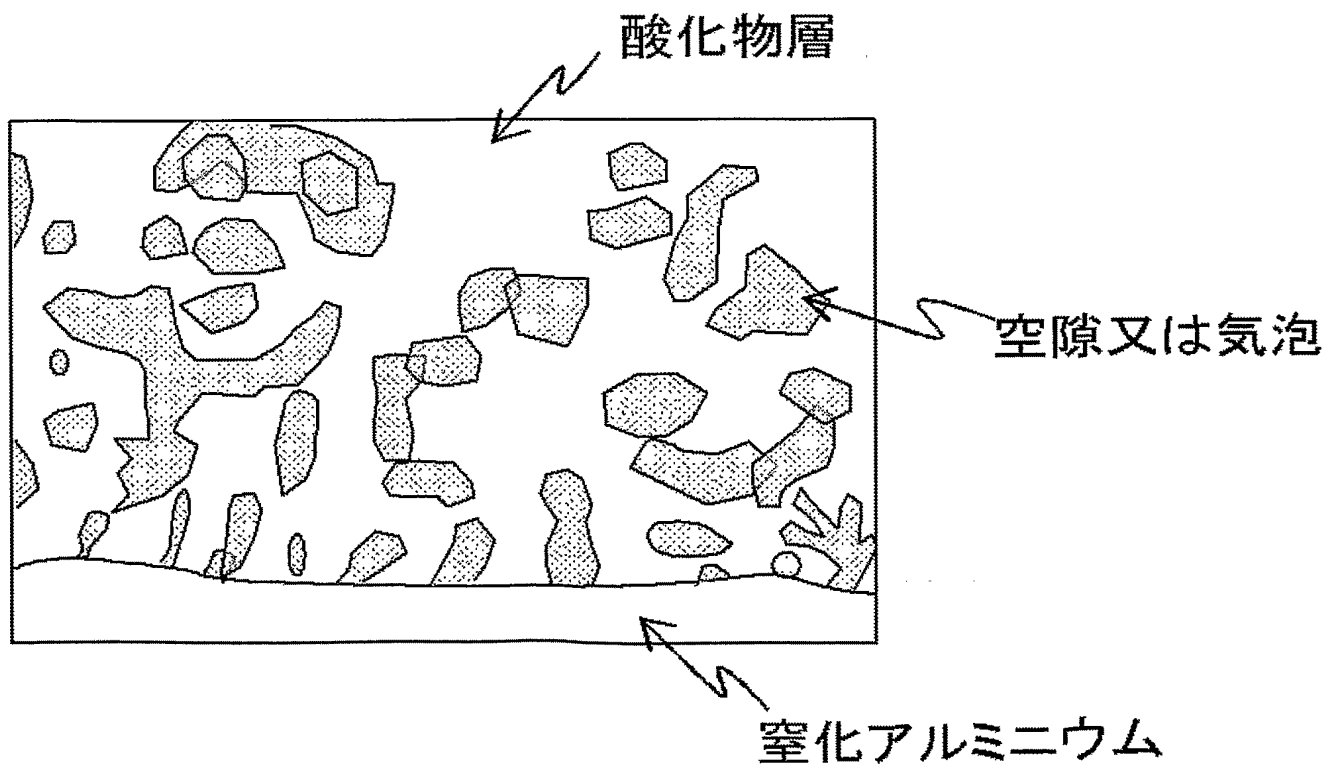
【図 10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐久性に優れるペルチェ素子及びこのようなペルチェ素子を簡便且つ安価に製造する方法を提供する。

【解決手段】 互いに対向する一対のセラミックス基板と、これら基板間に交互に配列された P 型熱電材料と N 型熱電材料とからなる熱電材料部と、当該熱電材料部と両基板との間に配置された電極とを有し、これら電極は前記熱電材料部を構成する P 型熱電材料および N 型熱電材料を交互に電氣的に接続するように配置されると共に夫々隣接する基板に接合されているペルチェ素子において、前記セラミックス基板として基板中に酸素を実質的に固溶させることなく酸化開始温度まで加熱してから酸素ガスと接触させることにより表面を酸化した基板を用いる。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 3 1 6 2 7
受付番号	5 0 4 0 0 2 0 4 9 4 1
書類名	特許願
担当官	小暮 千代子 6 3 9 0
作成日	平成 1 6 年 3 月 2 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成16年 2月 9日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000003182
【住所又は居所】	山口県周南市御影町 1 番 1 号
【氏名又は名称】	株式会社トクヤマ
【特許出願人】	
【識別番号】	899000013
【住所又は居所】	東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1
【氏名又は名称】	財団法人理工学振興会

特願 2 0 0 4 - 0 3 1 6 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 1 8 2]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 4 月 2 3 日
[変更理由]	住所変更
住 所	山口県周南市御影町 1 番 1 号
氏 名	株式会社トクヤマ

特願 2 0 0 4 - 0 3 1 6 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [8 9 9 0 0 0 0 1 3]

1. 変更年月日 1 9 9 9 年 9 月 1 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1

氏 名 財団法人理工学振興会